

09 - 237628

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] From the powder of nickel content hydrogen storing metal alloy with which the coat of nickel oxide or nickel hydroxide exists in a front face at least In the method of producing a hydrogen storing metal alloy electrode before electrode production nickel content hydrogen storing metal alloy powder It has the process held in the hydrogen gas atmosphere maintained by the temperature to which the occlusion of the hydrogen gas to an alloy does not happen. The production method of the hydrogen storing metal alloy electrode characterized by making hydrogen gas act on a powder front face, returning nickel oxide or nickel hydroxide which exists in a powder front face, and exposing the activity side of nickel on a powder front face.

[Claim 2] The powder of nickel content hydrogen storing metal alloy is the production method of the hydrogen storing metal alloy electrode containing Co according to claim 1.

[Claim 3] The production method of a hydrogen storing metal alloy electrode according to claim 1 or 2 of having the process immersed in acid solution in nickel content hydrogen storing metal alloy powder before holding in hydrogen gas atmosphere.

[Claim 4] The production method of a hydrogen storing metal alloy electrode according to claim 1 or 2 of having the process flooded with a 60-100-degree C alkaline-water solution in nickel content hydrogen storing metal alloy powder before holding in hydrogen gas atmosphere.

[Claim 5] Nickel content hydrogen storing metal alloy powder is the production method of a hydrogen storing metal alloy electrode given in any of the claim 1 characterized by being the powder prepared by the gas atomizing method, or a claim 4 they are.

[Translation done.]

Art Unit: 1745

Translation of 09-237628

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the hydrogen storing metal alloy electrode produced using the powder of the hydrogen storing metal alloy containing especially nickel about the hydrogen storing metal alloy electrode used as a negative electrode of metal-hydride batteries, such as an alkaline battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] The rechargeable battery which used occlusion / property of a hydrogen storing metal alloy to emit in reversible is known in hydrogen. As this rechargeable battery, there are metal-hydride batteries, such as an alkaline battery which used the hydrogen storing metal alloy for the negative electrode. A metal-hydride battery has a large energy density and attracts attention as a rechargeable battery of the next generation which replaces a Ni-Cd battery. The hydrogen storing metal alloy electrode used for a negative electrode fabricates the powder which ground the ingot of a hydrogen storing metal alloy by sintering etc., and is produced. If it touches even when they are few to air, since the front face of hydrogen storing metal alloy powder is very activity, it will react with the oxygen in air immediately, an alloy front face will oxidize, and the coat of an oxide will be formed. An oxide coat reduces the degree of surface activity of an alloy, and causes [of the initial service capacity of a battery] a fall especially. For this reason, after assembling a cell, number 10 cycle repeat ***** and the oxide coat needed to be removed for charge and discharge from the number cycle on the cell, the powder front face needed to be activated, desired service capacity needed to be satisfied, and time and effort and time were required.

[0003] In order to remove the oxide coat on the front face of powder conventionally, there is a method of performing "acid treatment" immersed in a hydrochloric acid in hydrogen storing metal alloy powder (JP,5-225975,A). Although this acid treatment is effective in reduction of the coat of a rare-earth-metal oxide among the oxide coats of a hydrogen storing metal alloy powder front face, it is not so effective in reduction of the coat of nickel oxide, and is in the inclination for nickel hydroxide to be formed. Moreover, if acid treatment using the hydrochloric acid is performed, in order for a chloride ion to remain on the front face of hydrogen storing metal alloy powder, it is necessary to perform rinsing processing and to remove a chloride ion after acid treatment. However, it is during this rinsing processing un-arranging [for which the activated

Art Unit: 1745

alloy front face oxidizes again by underwater dissolved oxygen].

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the case of the powder of the hydrogen storing metal alloy containing nickel indispensable to electrode formation, nickel mainly serves as the active spot of hydrogen absorption/release reaction among the element components which exist in a powder front face. Therefore, as for nickel portion on the front face of an alloy of each powder, it is desirable to make it expose with an active state as in large quantities as possible.

[0005] The purpose of this invention is offering the hydrogen storing metal alloy electrode which can raise the degree of initial activity of the hydrogen storing metal alloy electrode produced, and can reduce the number of times of a charge-and-discharge cycle required for the initial activity of an electrode by returning coats, such as nickel oxide which exists in the front face of hydrogen storing metal alloy powder, or nickel hydroxide, before electrode production.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention returns the coat on the front face of powder with hydrogen gas, and it is made for nickel activity side to expose it to a powder front face by carrying out suitable time maintenance of the powder of nickel content hydrogen storing metal alloy with which the coat of nickel oxide or nickel hydroxide exists in a front face at least before production of a hydrogen storing metal alloy electrode in the hydrogen gas atmosphere maintained by the temperature to which the occlusion of the hydrogen gas to an alloy does not happen.

[0007] It is because hydrogen gas will not be contributed to reduction of the coat of the oxide of an alloy-powder body surface or a hydroxide but it will be absorbed inside the surface shell of an alloy-powder object, if carrying out temperature of hydrogen gas atmosphere to more than the temperature to which a hydrogen storing metal alloy does not carry out occlusion of the hydrogen gas holds a hydrogen storing metal alloy in a low-temperature hydrogen gas atmosphere rather than this temperature. If the temperature of hydrogen gas atmosphere rises, the balanced hydrogen pressure of a hydrogen storing metal alloy will become high, hydrogen absorption of an alloy will not take place, and the hydrogen gas in atmosphere will act on coats, such as an oxide which exists in a fine-particles front face, will return nickel oxide on the front face of an alloy etc., and will change it into the metal state of nickel. The upper limit of the temperature requirement of hydrogen gas atmosphere has the desirable temperature in which the organization of a hydrogen storing metal alloy does not receive the diffusion by heat substantially. It is because the activity of the alloy itself will fall if a hydrogen storing metal alloy is [an organization] in disorder in response to a thermal effect. Although based also on the kind of alloy, when the temperature of hydrogen gas atmosphere is the case of $\text{MmNi}_{3.1}\text{CoAl}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}$ which carries out a postscript, it is desirable to process at about 100 degrees C - 500 degrees C.

[0008] In order for hydrogen gas to prevent being absorbed in an alloy, it is necessary to set up lower than the balanced hydrogen pressure of the hydrogen storing metal alloy in the above-mentioned temperature requirement the pressure of the hydrogen gas atmosphere which performs reduction processing. Moreover, in order to prevent that impurity gas mixes into hydrogen gas atmosphere from the exterior of processing atmosphere, it is necessary to make the pressure of hydrogen gas atmosphere into a pressure higher than atmospheric pressure, and, generally it is appropriate for it to carry out even by 10atm exceeding atmospheric pressure. It is desirable to

Art Unit: 1745

carry out by 1.1atm-5atm especially. In order to acquire the best property, 2atm-5atm is desirable.

[0009] Let the holding time in the inside of hydrogen gas atmosphere be sufficient time so that the coat of nickel oxide on the front face of an alloy or nickel hydroxide may be returned completely. Specifically, although based also on the throughput in the end of an alloy powder, and other conditions, 0.5 hours or more are desirable.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The manufacture method of hydrogen storing metal alloy powder is not limited to a specific method, and can be acquired by mechanization trituration, hydrogenation trituration, the gas atomizing method, etc. In addition, if it applies to the powder prepared by the gas atomizing method, hydrogen gas reduction processing of this invention will do the especially excellent effect so, as explained in full detail in the example 2. Reduction processing by the hydrogen gas of this invention may be directly performed to the obtained hydrogen storing metal alloy powder, and after giving the above-mentioned acid treatment or the alkali treatment which carries out a postscript to hydrogen storing metal alloy powder, you may perform it.

[0011] An alkali treatment is processing which raises powdered corrosion resistance by flooding the prepared hydrogen storing metal alloy powder with an about 60 degrees C - 80 degrees C alkaline-water solution, and forming the coat of a uniform oxide and a hydroxide in a powder front face (for example, refer to JP,63-175339,A). In order to remove the residual component of an alkaline-water solution, after an alkali treatment is rinsed and it is desirable to make it dry. Potassium-hydroxide solution can be used as an alkaline-water solution. If the coat of nickel oxide and nickel hydroxide is beforehand formed in the powder front face, since nickel concentration on the front face of powder will increase according to an alkali treatment, the amount of nickel returned to a metal state on a powder front face increases by subsequent hydrogen-reduction processing, and there is an advantage whose activity side of nickel increases.

[0012] Production of the electrode from hydrogen storing metal alloy powder which performed reduction processing by hydrogen gas can be performed by the well-known method. For example, an electrode can mix this powder with a binder, can produce a paste, can plaster axes, such as a punching metal, foaming metal, and a nickel mesh, with this paste, and can obtain it by cutting in a desired size after dryness. In addition, to a paste, electric conduction material, such as nickel powder, is also mixable if needed.

[0013] Although the reduction processing by hydrogen gas is [as opposed to / the coat of nickel oxide formed in a hydrogen storing metal alloy powder front face, or nickel hydroxide / especially] effective, the reduction effect to a metal state is similarly acquired to Co oxide or Co hydroxide in addition to nickel.

[0014]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained.

an example 1 -- in this example, after performing hydrogen gas reduction processing to the hydrogen storing metal alloy powder obtained by the machine grinding method, the electrode for examination cells and the electrode for alkaline batteries were produced, the examination cell and the alkaline battery were assembled and initial service capacity was investigated, respectively

The hydrogen storing metal alloy used in the [powdered manufacture] example used what

Art Unit: 1745

contains Mm (misch metal), nickel (99.9% of purity), Co, aluminum, and Mn at a rate of a mole ratio 1.0:3.1:1.0:0.3:0.6, and is expressed with empirical-formula $\text{MmNi}_{3.1}\text{CoAl}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}$. Hydrogen storing metal alloy powder is prepared by the mechanization grinding method by about 80 micrometers of mean particle diameters, and the coat of an oxide is formed in the powder front face.

It was immersed in the 0.5-N hydrochloric acid at the room temperature for 2 hours, and rinsing dryness of the [acid-treatment] hydrogen storing metal alloy powder was carried out after suction ****.

Immersing processing of the [alkali-treatment] hydrogen storing metal alloy powder was carried out 30-80-degree C% of the weight for 2 hours at potassium-hydroxide solution, and rinsing dryness was carried out after suction ****.

After filling up with and carrying out evacuation of the [reduction processing by hydrogen gas] hydrogen storing metal alloy powder to the heatproof and proof-pressure container made from stainless steel, it heated at 300 degrees C, the hydrogen gas of 2atm(s) was introduced in the container maintained by 300 degrees C, and it held for 0.5 hours.

[0015] 0.5g of [production of electrode for examination cells] each hydrogen storing metal alloy powder was mixed with 0.1g (polytetrafluoroethylene : PTFE) of binders, the foaming nickel porous body was filled up, pressing was carried out by 1.2 ton/cm², and the hydrogen storing metal alloy electrode with a diameter of 20mm was produced.

The examination cell (1) using the hydrogen storing metal alloy electrode [assembly of an examination cell] Obtained as a negative electrode (2) was assembled. As an examination cell (1) is shown in drawing 1, hanging support of the sintering formula nickel pole of the shape of a cylinder which is the hydrogen storing metal alloy electrode and positive electrode (3) which are a negative electrode (2), and the sintering formula nickel pole of the tabular which is a reference pole (4) is carried out, respectively from the top cover (12) of a cylinder-like the airtight container made from polypropylene (11). The top cover (12) is equipped with the relief pipe (14) which consists of a pressure gage (15) and a relief valve (relief valve) (16). The interior of a container (1) is filled up with 30% of the weight of potassium-hydroxide solution (L). A positive electrode (3) is an electrode with an electrochemistry capacity bigger enough than the hydrogen storing metal alloy electrode of a negative electrode, and is supported by the positive-electrode lead (31) which penetrates a top cover (12). Moreover, the negative electrode (2) is supported by the negative-electrode lead (21) which penetrates a top cover (12) so that it may be located in the cylinder of a positive electrode at right angles to a center almost. The other end of a positive-electrode lead (31) and a negative-electrode lead (21) is connected to the positive-electrode terminal (32) and the negative-electrode terminal (22) in the upper part of a top cover, respectively. The relief pipe (14) is formed in order that the internal pressure of a container may prevent going up more than place constant pressure, and the internal pressure of a container is kept constant by regulation of a relief valve (16).

As a negative electrode of the examination cell of the [measurement of initial service capacity of examination cell] above-mentioned composition, under ordinary temperature, after charging for 8 hours and stopping by 50 mA/g for 1 hour, each sample offering electrode was used, it discharged to electric discharge pause voltage 0.9V by 50 mA/g; and the charge-and-discharge cycle which makes 1 cycle the process stopped for 1 hour was performed, and initial service capacity (mAh/g) was measured.

Art Unit: 1745

[0016] After having mixed each hydrogen storing metal alloy powder 100 weight section for [production of electrode for alkaline batteries] sample-offering, and the solution 20 weight section of 5 % of the weight (PEO) of binder polyethylene oxides, having prepared the paste, plastering with this paste both sides of the axis which consists of a punching metal which performed nickel plating and drying at a room temperature, it cut in the predetermined size and the hydrogen storing metal alloy electrode was produced. The positive-electrode rule type alkaline battery (cell capacity 1000mAh) of AA size was produced by using this hydrogen storing metal alloy electrode as a negative electrode.

A positive electrode (6) and a negative electrode (7) are in the state rolled round through separator (8), and [assembly of alkaline battery] alkaline battery (5) is held in the negative-electrode can (51), as shown in drawing 2 . A positive electrode (6) is connected to a lid (52) through a positive-electrode lead (61), and the negative electrode (7) is connected to the negative-electrode can (51) through the negative-electrode lead (71). The interior of a negative-electrode can (51) is filled up with the electrolytic solution, insulating packing (53) is prepared in a joint with a lid (52), and the cell is sealed. It is the composition that the positive-electrode external terminal (62) is coordinated with the upper part of a lid (52) through the coil spring (54), a coil spring (54) will be compressed if cell internal pressure carries out unusual elevation, and the gas inside a cell is emitted into the atmosphere. The positive electrode (6) used the well-known sintering formula nickel pole, separator (8) used the alkali-proof nonwoven fabric, and the electrolytic solution used 30% of the weight of potassium-hydroxide solution.

About each alkaline battery which uses as a negative electrode the electrode which consisted of each hydrogen storing metal alloy powder for [measurement of initial service capacity of alkaline battery] sample offering, after charging by current 0.2C in ordinary temperature for 6 hours, it discharged to 1.0V by current 0.2C, and initial service capacity (service capacity of 1 cycle eye, mAh) was measured.

[0017] About each hydrogen storing metal alloy powder for a [test-result] sample offering, the measurement result of the initial service capacity of an examination cell and the initial service capacity of an alkaline battery is shown in Table 1 with the existence of acid treatment and an alkali treatment, and the existence of hydrogen gas reduction processing.

[0018]

[Table 1]

[0019] In Table 1, it means that "O" mark performed the processing concerned among the column of acid treatment, an alkali treatment, and hydrogen gas reduction processing, and means

Art Unit: 1745

that "x" mark did not perform the processing concerned. Even if the electrode which consists of sample offering powder No.1-No.3 which performed reduction processing by hydrogen gas is the service capacity (mAh/g) per unit weight compared with the electrode which consists of powder No.4-6 which have not performed reduction processing by hydrogen gas and it is the service capacity (mAh) of an alkaline battery, initial service capacity is large and it excels in initial activity, so that clearly from the result of Table 1. When this performs reduction processing by hydrogen gas to hydrogen storing metal alloy powder, the oxide coat formed in nickel and Co portion on the oxide coat on the front face of powder, especially the front face of powder is returned to a metal state, and a powdered front face is considered to have become activity. Moreover, the electrode by which the electrode produced from powder No.2 which gave acid treatment or the alkali treatment among the powder which performed reduction processing by hydrogen gas, and No.3 was produced from powder No.1 which has performed neither of acid treatment and an alkali treatment of the processings shows that initial service capacity is further excellent. The coat of a surface oxide is considered that No.2 were already removed to some extent by acid treatment before hydrogen gas reduction processing. No.3 are considered because many coats, such as nickel oxide formed in the powder front face of the alkali treatment, nickel hydroxide, Co oxide, and Co hydroxide, were returned by the metal state of nickel and Co by subsequent hydrogen gas reduction processing.

[0020] an example 2 -- in this example, after performing hydrogen gas reduction processing to the hydrogen storing metal alloy powder obtained by the gas atomizing method, the electrode for examination cells and the electrode for alkaline batteries were produced, the examination cell and the alkaline battery were assembled, and the initial service capacity which comes out, respectively was investigated Except [all] the method of producing the used powder, it is the same as an example 1. In addition, the gas atomizing method used here sprays an alloy molten metal by argon gas, and makes it form spherically. About each hydrogen storing metal alloy powder for a sample offering, the measurement result of the initial service capacity of an examination cell and the initial service capacity of an alkaline battery is shown in Table 2 with the existence of acid treatment and an alkali treatment, and the existence of hydrogen gas reduction processing.

[0021]

[Table 2]

[0022] Even if the electrode which consists of sample offering powder No.7-No.9 which performed reduction processing by hydrogen gas is the service capacity (mAh/g) per unit weight

Art Unit: 1745

compared with the electrode which consists of powder No.10-12 which have not performed reduction processing by hydrogen gas and it is the service capacity (mAh) of an alkaline battery, initial service capacity is large and it excels in initial activity, so that clearly from Table 2. Thus, the gas atomization powder of an example 2 is also known by that the same inclination as the machine pulverized-powder end of the above-mentioned example 1 is shown. In addition, if powder No.6-8 of Table 2 are compared with powder No.1-3 of Table 1, service capacity is [latter one] large a little. As this reason, the direction of the powder produced by the gas atomizing method is considered because the powdered surface area is larger than near and the end of a machine pulverized powder by the globular form. Moreover, the initial service capacity (examination cell : 285 mAh/g, an alkaline battery : 820 mAh) of powder No.1, and the initial service capacity of powder No.10 of Table 2 (examination cell : 170 mAh/g, an alkaline battery : 580 mAh) and the initial service capacity (examination cell : 292 mAh/g, an alkaline battery : 840 mAh) which is powder No.7 are further measured as the initial service capacity of powder No.4 of Table 1 (examination cell : 222 mAh/g, an alkaline battery : 620 mAh) The R/C of initial service capacity is more remarkable in the hydrogen storing metal alloy powder obtained by the gas atomizing method from this than the alloy with which the direction in the end of an alloy powder hydrogen gas reduction processing was performed performed hydrogen gas reduction processing in the end of the mechanization pulverized powder of casting. Therefore, it turns out that this invention method does so the effect in which the direction carried out rather than the mechanization pulverized-powder end of casting to the hydrogen storing metal alloy powder obtained by the gas atomizing method was more excellent.

[0023] an example 3 -- in this example, using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), powdered surface analysis was performed before and after hydrogen gas reduction processing, and the oxide or hydroxide of nickel and Co which exists on the surface of powder measured whether it would actually be returned to the metal state The result related with drawing 3 and Co in the result related with nickel is shown in drawing 4 . In addition, composition of a hydrogen storing metal alloy is $\text{MmNi}_{3.1}\text{CoAl}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}$, and powder used the end of a mechanization pulverized powder. Although the peak of nickel oxide and nickel hydroxide was higher than the metal atom of nickel before hydrogen gas reduction processing when drawing 3 was referred to, after hydrogen gas reduction processing, ***** detection of nickel oxide and the nickel hydroxide is not carried out, and it turns out that the peak of the metal atom of nickel is still higher. When drawing 4 is referred to, although the peak of Co hydroxide was higher than the metal atom of Co, before hydrogen gas reduction processing, it turns out like [Co] the case of nickel that the relative intensity of Co hydroxide falls and the peak of the metal atom of Co is high instead of this after hydrogen gas reduction processing. From the result of drawing 3 and drawing 4 , it is understood that nickel oxide which exists in a powder front face, nickel hydroxide, and Co hydroxide are returned to the metal state by hydrogen gas reduction processing.

[0024] an example 4 -- in this example, the temperature of hydrogen gas atmosphere was changed, hydrogen gas reduction processing of hydrogen storing metal alloy powder was performed, from these powder, the electrode was produced by the same method as an example 1 and an example 2, it applied to the examination cell and the alkaline battery, and the spark test was performed The result is shown in Table 3. In addition, composition of the used hydrogen storing metal alloy is $\text{MmNi}_{3.1}\text{CoAl}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}$.

Art Unit: 1745

[0025]

[Table 3]

[0026] Sample offering powder No.13-No.17 are the powder obtained by machine trituration among Table 3, and No.18-No.22 are the powder obtained by the gas atomizing method. both of the powder shows the value with high initial service capacity for the service capacity (mAh/g) per unit weight, and the service capacity (mAh) of an alkaline battery, when the temperature of hydrogen gas atmosphere is 100 degrees C - 500 degrees C -- that whose temperature of hydrogen gas atmosphere it receives and is 50 degrees C and 550 degrees C -- initial service capacity -- a low As this reason, when the ambient temperature of hydrogen gas is 50 degrees C, hydrogen gas is considered because it will be absorbed inside from the front face of fine particles, without performing an oxide-skin reduction operation of a fine-particles front face. Moreover, when the ambient temperature of hydrogen gas is 550 degrees C, strongly in response to the fact that the influence of heat, an organization is in disorder, and a hydrogen storing metal alloy is considered because the activity of an alloy fell.

[0027]

[Effect of the Invention] Since coats, such as nickel oxide formed in the powder front face by performing hydrogen gas reduction processing to hydrogen storing metal alloy powder like the above, nickel hydroxide, Co oxide, and Co hydroxide, can be returned to the metal state of nickel and Co, as for a powdered front face, activity becomes high. Therefore, the electrode produced from the powder which performed this processing is excellent in activity, and since initial service capacity is also high, it can lessen the number of times of the charge-and-discharge cycle performed after including an electrode in a cell etc.

[0028] Explanation of the above-mentioned example is for explaining this invention, and you should not understand it so that invention of a publication may be limited to a claim or the range may be ****(ed). Moreover, each part composition of this invention of deformation various by technical within the limits given not only in the above-mentioned example but a claim being possible is natural.

[Translation done.]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09237628 A**(43) Date of publication of application: **09.09.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/26(21) Application number: **08042405**(22) Date of filing: **29.02.96**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor:
IMOTO TERUHIKO
NAKAMURA HIROSHI
YOSHIDA TOMOKAZU
FUJITANI SHIN
YONEZU IKURO
NISHIO KOJI**(54) PRODUCTION OF HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the number of charging/discharging cycles required for initial activity of an electrode by reducing a coating film made of nickel oxide or nickel hydroxide present at the surface of hydrogen storage alloy powder prior to production of the electrode.

SOLUTION: Prior to production of a hydrogen storage alloy electrode, nickel containing hydrogen storage alloy powder covered with a coating film made of at least nickel oxide or nickel hydroxide is reserved for an appropriate period under the hydrogen gas atmosphere in which a temperature is enough to prevent any storage of hydrogen gas in an alloy. In this way, the coating film covering the powder is reduced by the hydrogen gas, so that a nickel active surface is exposed to the surface of the powder. If

the hydrogen storage alloy is reserved under the hydrogen gas atmosphere at a temperature lower than the above-described temperature, it is absorbed inward of the alloy powder since the hydrogen gas cannot contribute to the reduction of the coating film made of oxide or hydroxide covering the alloy powder.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-237628

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) IntCl.⁶

H 0 1 M 4/26

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/26

J

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-42405

(22) 出願日 平成8年(1996)2月29日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 井本 輝彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 中村 宏

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 吉田 智一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外2名)

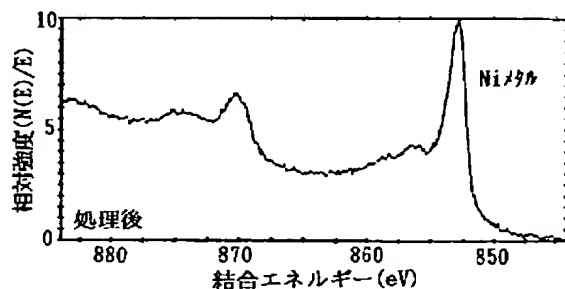
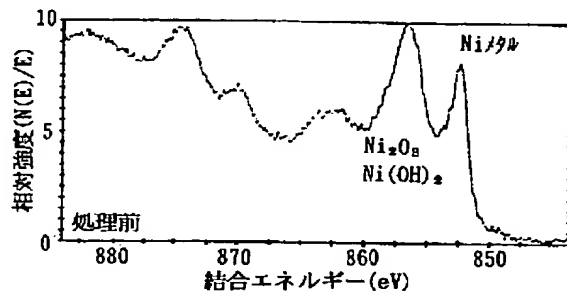
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 電極作製前に、水素吸蔵合金粉末の表面に被膜として存在するNi酸化物又はNi水酸化物等をNiの金属状態に還元することにより、作製される水素吸蔵合金電極の初期活性度を高め、電極の初期活性に必要な充放電サイクルの回数を減らすことのできる水素吸蔵合金電極を提供する。

【解決手段】 Ni含有水素吸蔵合金の粉末を、合金への水素ガスの吸蔵が起こらない温度に維持された水素ガス雰囲気中で適当時間保持し、粉末表面の被膜(Ni酸化物、Ni水酸化物)を水素ガスによって還元し、粉末表面にNiの活性面を露出させた後、電極を作製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に少なくともNi酸化物又はNi水酸化物の被膜が存在するNi含有水素吸蔵合金の粉末から、水素吸蔵合金電極を作製する方法に於いて、電極作製前に、Ni含有水素吸蔵合金粉末を、合金への水素ガスの吸蔵が起こらない温度に維持された水素ガス雰囲気中で保持する工程を有しており、粉末表面に水素ガス作用させて、粉末表面に存在するNi酸化物又はNi水酸化物を還元し、粉末表面にNiの活性面を露出させることを特徴とする水素吸蔵合金電極の作製方法。

【請求項2】 Ni含有水素吸蔵合金の粉末はCoを含有している請求項1に記載の水素吸蔵合金電極の作製方法。

【請求項3】 水素ガス雰囲気中で保持する前に、Ni含有水素吸蔵合金粉末を酸性水溶液に浸漬する工程を有している請求項1又は2に記載の水素吸蔵合金電極の作製方法。

【請求項4】 水素ガス雰囲気中で保持する前に、Ni含有水素吸蔵合金粉末を60～100℃のアルカリ水溶液に浸漬する工程を有している請求項1又は2に記載の水素吸蔵合金電極の作製方法。

【請求項5】 ニッケル含有水素吸蔵合金粉末は、ガスアトマイズ法によって調製された粉末であることを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れかに記載の水素吸蔵合金電極の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池等の金属-水素化合物蓄電池の負極として利用される水素吸蔵合金電極に関するものであり、特にNiを含有する水素吸蔵合金の粉末を用いて作製される水素吸蔵合金電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素を可逆的に吸蔵／放出する水素吸蔵合金の特性を利用した二次電池が知られている。この二次電池として、水素吸蔵合金を負極に利用したアルカリ蓄電池等の金属-水素化合物蓄電池がある。金属-水素化合物蓄電池は、エネルギー密度が大きく、ニッケルカドミウム蓄電池に代わる次世代の二次電池として注目されている。負極に利用される水素吸蔵合金電極は、例えば、水素吸蔵合金のインゴットを粉砕した粉末を焼結等により成形して作製される。水素吸蔵合金粉末の表面は非常に活性であるため、空気に僅かでも触れると、直ちに空気中の酸素と反応し、合金表面が酸化して、酸化物の被膜が形成される。酸化物被膜は合金の表面活性度を低下させ、特に蓄電池の初期放電容量の低下の原因となる。このため、電池を組み立てた後、電池に充放電を数サイクルから数十サイクル繰り返して行ない、酸化物被膜を除去し、粉末表面を活性化して、所望の放電容量を満足させる必要があり、手間と時間を要した。

【0003】従来、粉末表面の酸化物被膜を除去するために、水素吸蔵合金粉末を塩酸に浸漬する「酸処理」を行なう方法がある(特開平5-225975号公報)。この酸処理は、水素吸蔵合金粉末表面の酸化物被膜のうち、希土類金属酸化物の被膜の還元にはあまり有効であるが、Ni酸化物の被膜の還元にはあまり有効でなく、Ni水酸化物が形成される傾向にある。また、塩酸を用いた酸処理を行なうと、水素吸蔵合金粉末の表面に塩化物イオンが残留するため、酸処理後、水洗処理を施して塩化物イオンを除去する必要がある。しかし、この水洗処理中に、活性化した合金表面が水中の溶存酸素により再び酸化される不都合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】電極形成に不可欠なNiを含有する水素吸蔵合金の粉末の場合、粉末表面に存在する元素成分のうち、Niが主として水素吸蔵／放出反応の活性点となる。従って、各粉末の合金表面のNi部分は、活性状態で出来るだけ大量に露出させることが好ましい。

【0005】本発明の目的は、電極作製前に、水素吸蔵合金粉末の表面に存在するNi酸化物又はNi水酸化物等の被膜を還元することにより、作製される水素吸蔵合金電極の初期活性度を高め、電極の初期活性に必要な充放電サイクルの回数を減らすことのできる水素吸蔵合金電極を提供することである。

【0006】

【課題を解決する為の手段】上記課題を解決するために、本発明は、水素吸蔵合金電極の作製前に、表面に少なくともNi酸化物又はNi水酸化物の被膜が存在するNi含有水素吸蔵合金の粉末を、合金への水素ガスの吸蔵が起こらない温度に維持された水素ガス雰囲気中で適当時間保持することにより、粉末表面の被膜を水素ガスによって還元し、粉末表面にNi活性面が露出するようにしたものである。

【0007】水素ガス雰囲気中の温度を、水素吸蔵合金が水素ガスを吸蔵しない温度以上とするのは、この温度よりも低温の水素ガス雰囲気中に水素吸蔵合金を保持すると、水素ガスは、合金粉体表面の酸化物又は水酸化物の被膜の還元に寄与せず、合金粉体の表面から内部に吸収されてしまうからである。水素ガス雰囲気中の温度が上昇すると、水素吸蔵合金の平衡水素圧が高くなって合金の水素吸収は起こらなくなり、雰囲気中の水素ガスは、粉体表面に存在する酸化物等の被膜に作用し、合金表面のNi酸化物等を還元して、Niの金属状態にする。水素ガス雰囲気中の温度範囲の上限は、水素吸蔵合金の組織が熱による拡散作用を実質的に受けない温度が好ましい。水素吸蔵合金が熱影響を受けて組織が乱れると、合金自体の活性が低下するからである。水素ガス雰囲気中の温度は、合金の種類にもよるが、後記するMmNi_{3.1}CoA_{10.3}Mn_{0.6}の場合だと、約100℃～500℃で処

理することが望ましい。

【0008】還元処理を行なう水素ガス雰囲気中の圧力は、水素ガスが合金中に吸収されるのを防止するために、上記温度範囲での水素吸蔵合金の平衡水素圧よりも低く設定する必要がある。また、水素ガス雰囲気中の圧力は、処理雰囲気中の外部から水素ガス雰囲気に不純物ガスが混入するのを防止するために、大気圧よりも高い圧力にする必要があり、一般的には、大気圧を越えて、10 atmまでで行なうことが適当である。特に、1.1 atm～5 atmで行なうことが望ましい。最良の特性を得るためには、2 atm～5 atmが望ましい。

【0009】水素ガス雰囲気中での保持時間は、合金表面のNi酸化物又はNi水酸化物の被膜が完全に還元されるように十分な時間とする。具体的には、合金粉末の処理量、その他条件にもよるが、0.5時間以上が望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】水素吸蔵合金粉末の調製方法は、特定の方法に限定されるものでなく、機械化粉碎、水酸化粉碎、ガスアトマイズ法等により得ることができる。なお、実施例2にて詳述するとおり、本発明の水素ガス還元処理は、ガスアトマイズ法によって調製された粉末に適用すると、特に優れた効果を奏する。本発明の水素ガスによる還元処理は、得られた水素吸蔵合金粉末に対して直接行なってもよいし、水素吸蔵合金粉末に上記酸処理、または後記するアルカリ処理を施した後に行なってもよい。

【0011】アルカリ処理は、調製された水素吸蔵合金粉末を、約60℃～80℃のアルカリ水溶液に浸漬し、粉末表面に均一な酸化物及び水酸化物の被膜を形成することにより、粉末の耐食性を向上させる処理である(例えば、特開昭63-175339参照)。アルカリ処理後は、アルカリ水溶液の残存成分を除去するために、水洗し、乾燥させることが望ましい。アルカリ水溶液として、水酸化カリウム水溶液を用いることができる。アルカリ処理により、粉末表面にNi酸化物及びNi水酸化物の被膜を予め形成しておくこと、粉末表面のNi濃度が増すため、その後の水素還元処理により、粉末表面で金属状態に還元されるNi量が多くなり、Niの活性面が増える利点がある。

【0012】水素ガスによる還元処理を施した水素吸蔵合金粉末からの電極の作製は、公知の方法により行なうことができる。例えば、電極は、該粉末を結着剤と混合してペーストを作製し、このペーストをパンチングメタル、発泡メタル、ニッケルメッシュ等の芯体に塗着し、乾燥後、所望の寸法に切断することにより得ることができる。なお、ペーストには、必要に応じてニッケル粉末等の導電材を混合することもできる。

【0013】水素ガスによる還元処理は、水素吸蔵合金粉末表面に形成されるNi酸化物又はNi水酸化物の被

膜に対して特に有効であるが、Ni以外にCo酸化物又はCo水酸化物に対しても同様に金属状態への還元効果が得られる。

【0014】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例1

この実施例では、機械粉碎法により得た水素吸蔵合金粉末に対して、水素ガス還元処理を行なった後、試験セル用電極とアルカリ蓄電池用電極を作製し、夫々、試験セルとアルカリ蓄電池を組み立てて、初期放電容量を調べた。

【粉末の調製】実施例で使用した水素吸蔵合金は、Mm(ミッシュメタル)、Ni(純度99.9%)、Co、Al、Mnをモル比1.0:3.1:1.0:0.3:0.6の割合で含有し、組成式 $MmNi_{3.1}CoAl_{0.3}Mn_{0.6}$ で表わされるものを使用した。水素吸蔵合金粉末は、機械化粉碎法により平均粒径約80 μ mに調製され、粉末表面には酸化物の被膜が形成されている。

【酸処理】水素吸蔵合金粉末を室温にて0.5Nの塩酸に2時間浸漬し、吸引濾過の後、水洗乾燥した。

【アルカリ処理】水素吸蔵合金粉末を、80℃の30重量%水酸化カリウム水溶液に2時間浸漬処理し、吸引濾過の後、水洗乾燥した。

【水素ガスによる還元処理】水素吸蔵合金粉末を、ステンレス製の耐熱・耐圧容器に充填し、真空排気した後、300℃に加熱し、300℃に維持された容器内に2atmの水素ガスを導入し、0.5時間保持した。

【0015】【試験セル用の電極の作製】各水素吸蔵合金粉末0.5gを、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン:PTFE)0.1gと混合して発泡ニッケル多孔体に充填し、1.2ton/cm²で加圧成形して、直径20mmの水素吸蔵合金電極を作製した。

【試験セルの組立】得られた水素吸蔵合金電極を負極(2)として用いた試験セル(1)を組み立てた。試験セル(1)は、図1に示す如く、円筒状のポリプロピレン製密閉容器(11)の上蓋(12)から、負極(2)である水素吸蔵合金電極、正極(3)である円筒状の焼結式ニッケル極と、参照極(4)である板状の焼結式ニッケル極が夫々吊り下げ支持されている。上蓋(12)には、圧力計(15)とリリーフバルブ(逃し弁)(16)からなるリリーフ管(14)を具えている。容器(1)の内部には、30重量%の水酸化カリウム水溶液(L)が充填されている。正極(3)は、負極の水素吸蔵合金電極よりも充分に大きな電気化学容量を持つ電極であって、上蓋(12)を貫通する正極リード(31)により支持されている。また、負極(2)は、正極の円筒内のほぼ中央に垂直に位置するように、上蓋(12)を貫通する負極リード(21)により支持されている。正極リード(31)、負極リード(21)の他端は、夫々上蓋の上部で正極端子(32)、負極端子(22)に接続されている。リリーフ管(14)は、容器の内圧が所定圧以上に上昇するのを防止する

ために設けられており、リリーフバルブ(16)の調節により、容器の内圧は一定に保たれる。

〔試験セルの初期放電容量の測定〕上記構成の試験セルの負極として、各供試電極を使用し、常温下、50mA/gで8時間充電し、1時間休止した後、50mA/gで放電休止電圧0.9Vまで放電し、1時間休止する工程を1サイクルとする充放電サイクルを行なって、初期放電容量(mAh/g)を測定した。

【0016】〔アルカリ蓄電池用の電極の作製〕供試用の各水素吸蔵合金粉末100重量部と、結着剤ポリエチレンオキシド(PEO)5重量%の水溶液20重量部とを混合してペーストを調製し、このペーストをニッケルメッキを施したパンチングメタルからなる芯体の両面に塗着し、室温で乾燥した後、所定の寸法に切断して、水素吸蔵合金電極を作製した。この水素吸蔵合金電極を負極として、AAサイズの正極支配型のアルカリ蓄電池(電池容量1000mAh)を作製した。

〔アルカリ蓄電池の組立〕アルカリ蓄電池(5)は、図2に示す如く、正極(6)及び負極(7)が、セパレータ(8)を介して巻取られた状態で、負極缶(51)内に収容されている。正極(6)は、正極リード(61)を介して封口蓋(52)に接続され、負極(7)は負極リード(71)を介して負極缶*

* (51)に接続されている。負極缶(51)の内部には、電解液が充填されており、封口蓋(52)との接合部には絶縁性のパッキン(53)が設けられ、電池は密閉されている。封口蓋(52)の上部には、コイルスプリング(54)を介して正極外部端子(62)が連繋されており、電池内圧が異常上昇すると、コイルスプリング(54)が圧縮されて、電池内部のガスが大気中に放出される構成である。正極(6)は公知の焼結式ニッケル極、セパレータ(8)は耐アルカリ性の不織布を使用し、電解液は30重量%の水酸化カリウム水溶液を使用した。

〔アルカリ蓄電池の初期放電容量の測定〕供試用の各水素吸蔵合金粉末から構成された電極を負極とする各アルカリ蓄電池について、常温にて電流0.2Cで6時間充電した後、電流0.2Cで1.0Vまで放電し、初期放電容量(1サイクル目の放電容量、mAh)を測定した。

【0017】〔試験結果〕供試用の各水素吸蔵合金粉末について、酸処理及びアルカリ処理の有無、水素ガス還元処理の有無と共に、試験セルの初期放電容量及びアルカリ蓄電池の初期放電容量の測定結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

供試粉末 No.	粉末の 作製方法	酸処理	アルカリ処理	水素ガス 還元処理	試験セルの 初期放電容量 (mAh/g)	アルカリ蓄電池の 初期放電容量 (mAh)
1	機械化粉碎	×	×	○	285	820
2	同上	○	×	○	290	840
3	同上	×	○	○	290	840
4	同上	×	×	×	222	620
5	同上	○	×	×	246	675
6	同上	×	○	×	232	640

【0019】表1において、酸処理、アルカリ処理、水素ガス還元処理の欄中、「○」印は当該処理を行なったことを意味し、「×」印は当該処理を行なわなかったことを意味する。表1の結果から明らかなように、水素ガスによる還元処理を施した供試粉末No. 1～No. 3からなる電極は、水素ガスによる還元処理を施していない粉末No. 4～6からなる電極に比べて、単位重量当りの放電容量(mAh/g)であっても、アルカリ蓄電池の放電容量(mAh)であっても、初期放電容量が大きく、初期活性に優れている。これは、水素吸蔵合金粉末に水素ガスによる還元処理を施すことにより、粉末表面の酸化物被膜、特に粉末表面のNi及びCo部分に形成された酸化物被膜が、金属状態に還元されて、粉末の表面が活性になったと考えられる。また、水素ガスによる還元処理を施した粉末のうち、酸処理またはアルカリ処理を施した粉末No. 2及びNo. 3から作製された電極は、酸処理、アルカリ処理のどちらの処理も施していない粉末No. 1から作

製された電極よりも、初期放電容量がさらに優れていることがわかる。No. 2は、酸処理により、表面の酸化物の被膜が、水素ガス還元処理前に既にある程度除去されたものと考えられる。No. 3は、アルカリ処理によって粉末表面に形成されたNi酸化物、Ni水酸化物、Co酸化物、Co水酸化物等の被膜が、その後の水素ガス還元処理により、Ni、Coの金属状態により多く還元されたためと考えられる。

【0020】実施例2

この実施例では、ガスアトマイズ法により得た水素吸蔵合金粉末に対して、水素ガス還元処理を行なった後、試験セル用電極とアルカリ蓄電池用電極を作製し、試験セルとアルカリ蓄電池を組み立てて、夫々での初期放電容量を調べた。使用した粉末の作製法以外は、全て実施例1と同じである。なお、ここで用いたガスアトマイズ法は、合金溶湯をアルゴンガスにより噴霧し、球状に形成させるものである。供試用の各水素吸蔵合金粉末につい

て、酸処理及びアルカリ処理の有無、水素ガス還元処理の有無と共に、試験セルの初期放電容量及びアルカリ蓄電池の初期放電容量の測定結果を表2に示す。

*【0021】

【表2】

*

供試粉末No.	粉末の作製方法	酸処理	アルカリ処理	水素ガス還元処理	試験セルの初期放電容量(mAh/g)	アルカリ蓄電池の初期放電容量(mAh)
7	ガスアトマイズ法	×	×	○	292	840
8	同上	○	×	○	298	860
9	同上	×	○	○	294	850
10	同上	×	×	×	170	580
11	同上	○	×	×	221	620
12	同上	×	○	×	202	610

【0022】表2から明らかなように、水素ガスによる還元処理を施した供試粉末No. 7～No. 9からなる電極は、水素ガスによる還元処理を施していない粉末No. 10～12からなる電極に比べて、単位重量当りの放電容量(mAh/g)であっても、アルカリ蓄電池の放電容量(mAh)であっても、初期放電容量が大きく、初期活性に優れている。このように、実施例2のガスアトマイズ粉末も、上記実施例1の機械粉碎粉末と同じ様な傾向を示すことがわかる。なお、表1の粉末No. 1～3と、表2の粉末No. 6～8を比較すると、後者の方が放電容量が若干大きくなっている。この理由として、ガスアトマイズ法により作製した粉末の方が、球形に近く、機械粉碎粉末よりも粉末の表面積が大きいと考えられる。また、表1の粉末No. 4の初期放電容量(試験セル: 222mAh/g、アルカリ蓄電池: 620mAh)と粉末No. 1の初期放電容量(試験セル: 285mAh/g、アルカリ蓄電池: 820mAh)、更に表2の粉末No. 10の初期放電容量(試験セル: 170mAh/g、アルカリ蓄電池: 580mAh)と粉末No. 7の初期放電容量(試験セル: 292mAh/g、アルカリ蓄電池: 840mAh)を比較する。これより、ガスアトマイズ法により得た水素吸蔵合金粉末に水素ガス還元処理を施した合金粉末の方が、鑄造の機械化粉碎粉末に水素ガス還元処理を施した合金よりも初期放電容量の上昇率が顕著である。従って、本発明方法は、鑄造の機械化粉碎粉末よりも、ガスアトマイズ法で得た水素吸蔵合金粉末に実施した方が、より優れた効果を奏することが判る。

【0023】実施例3

この実施例では、X線光電子分光法(XPS)を用いて、水素ガス還元処理前後に粉末の表面分析を行ない、粉末

の表面に存在するNi及びCoの酸化物または水酸化物が、実際に金属状態に還元されているかどうかを測定した。Niに関する結果を図3、Coに関する結果を図4に示す。なお、水素吸蔵合金の組成は $MmNi_{3.1}CoAl_{0.3}Mn_{0.6}$ であり、粉末は機械化粉碎粉末を使用した。図3を参照すると、水素ガス還元処理前、Ni酸化物とNi水酸化物のピークは、Niの金属原子よりも高かったが、水素ガス還元処理後は、Ni酸化物とNi水酸化物は殆んど検出されず、また、Niの金属原子のピークはさらに高くなっていることがわかる。図4を参照すると、CoについてもNiの場合と同じ様に、水素ガス還元処理前には、Co水酸化物のピークは、Coの金属原子よりも高かったが、水素ガス還元処理後は、Co水酸化物の相対強度は低下し、これに代わってCoの金属原子のピークが高くなっていることがわかる。図3及び図4の結果から、粉末表面に存在するNi酸化物、Ni水酸化物、Co水酸化物は、水素ガス還元処理によって金属状態に還元されていることが理解される。

【0024】実施例4

この実施例では、水素ガス雰囲気温度を変えて、水素吸蔵合金粉末の水素ガス還元処理を行ない、これら粉末から、実施例1及び実施例2と同様の方法にて電極を作製し、試験セル、アルカリ蓄電池に適用して放電試験を行なった。その結果を表3に示す。なお、使用した水素吸蔵合金の組成は $MmNi_{3.1}CoAl_{0.3}Mn_{0.6}$ である。

【0025】

【表3】

供試 粉末 No.	粉末の 作製方法	水素ガス還元 処理雰囲気の 温度 (°C)	試験セルの 初期放電容量 (mAh/g)	アルカリ蓄電池の 初期放電容量 (mAh)
13	機械化粉碎	50	250	680
14	同上	100	285	820
15	同上	300	285	820
16	同上	500	286	825
17	同上	550	250	675
18	ガスアトマイズ	50	225	630
19	同上	100	292	835
20	同上	300	292	840
21	同上	500	291	840
22	同上	550	224	625

【0026】表3中、供試粉末No. 13～No. 17は機械粉碎により得た粉末であり、No. 18～No. 22はガスアトマイズ法により得た粉末である。どちらの粉末も、水素ガス雰囲気温度が100℃～500℃のときに、単位重量当りの放電容量(mAh/g)、アルカリ蓄電池の放電容量(mAh)とも初期放電容量が高い値を示しているのに対し、水素ガス雰囲気温度が50℃、550℃のものは、初期放電容量が低い。この理由として、水素ガスの雰囲気温度が50℃の場合、水素ガスは、粉体表面の酸化被膜還元作用を行わずに、粉体の表面から内部に吸収されてしまうためと考えられる。また、水素ガスの雰囲気温度が550℃の場合には、水素吸蔵合金は熱の影響を強く受けて組織が乱れ、合金の活性が低下したためと考えられる。

【0027】

【発明の効果】上記の如く、水素吸蔵合金粉末に水素ガス還元処理を施すことにより、粉末表面に形成されたNi酸化物、Ni水酸化物、Co酸化物、Co水酸化物等の被膜をNi、Coの金属状態に還元することができるので、粉末の表面は活性度が高くなる。従って、この処

理を施した粉末から作製された電極は、活性に優れ、初期放電容量も高いから、電極を電池等に組込んだ後に行なう充放電サイクルの回数を少なくすることができる。

【0028】上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験セルの斜視図である。

【図2】アルカリ蓄電池の断面図である。

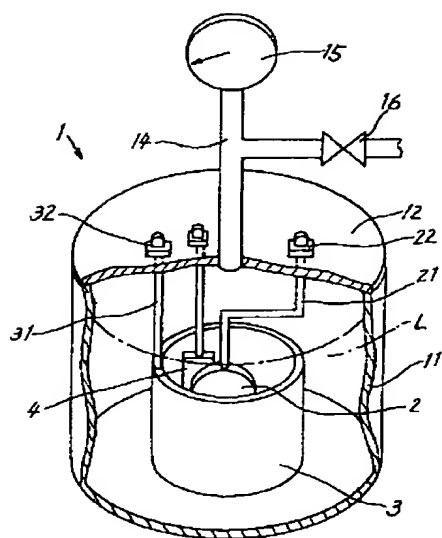
【図3】NiのXPS分析結果を示すグラフである。

【図4】CoのXPS分析結果を示すグラフである。

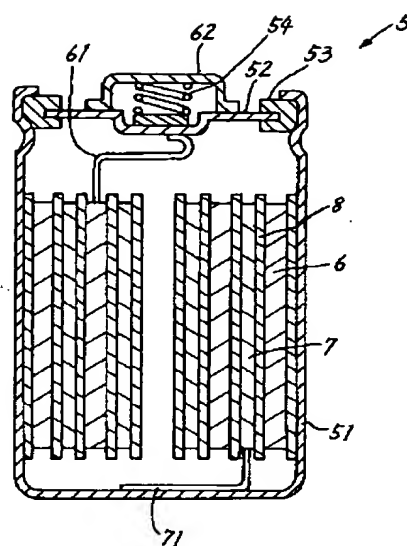
【符号の説明】

- (1) 試験セル
- (2) 負極
- (5) アルカリ蓄電池
- (7) 負極

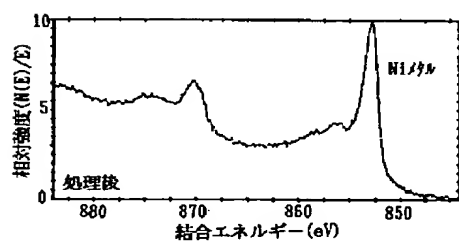
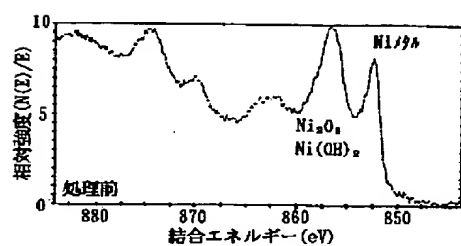
【図1】



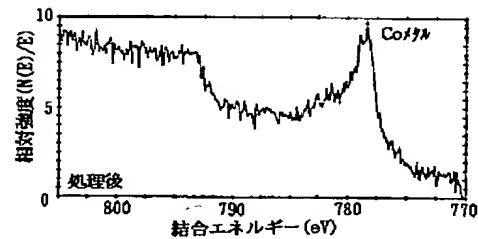
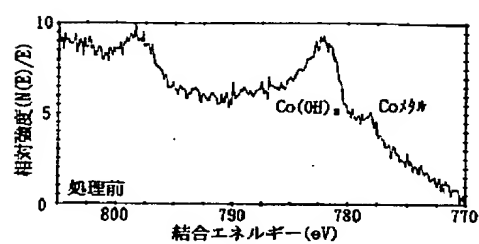
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内